

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9279

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和64年(1989)1月12日
 C 09 D 11/00 1 0 1
 P S Z 8416-4J
 // B 41 J 3/04 1 0 1 Y-8302-2C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭62-162975

⑰ 出 願 昭62(1987)6月30日

⑱ 発 明 者 上 村 浩 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 島 田 勝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 永 井 希 世 文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

1. 記録媒体上に無色の酸性液体を付着した後、その液体の付着部分に、染料を含有する表面張力が約50dyne/cm以下のインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴とするインクジェット記録方法。

2. 前記酸性液体が酒石酸、酢酸、乳酸、コハク酸及びクエン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

3. 前記着色剤がC.I.ダイレクト染料及びC.I.アシッド染料よりなる群から選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

4. 前記インク中にジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノ

ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル及び弗素系界面活性剤よりなる群から選ばれる浸透剤の少なくとも1種が含まれている特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はインクジェット記録方法に関し、詳しくは、ノズルからのインクの噴射に先立って記録媒体上にそのインクを良好に定着させるための無色の液体を付着させるとともに、ノズルの目詰りの解消をはかったインクジェット記録方法に関する。

〔従来技術〕

インクジェット記録方法は(イ)高速記録が可能である、(ロ)記録媒体に非接触であるため記録媒体には普通紙をはじめ種々のものが使用可能である、(ハ)カラー記録が可能である、等の利点を有していることから近時大いに活用されている。

インクジェット記録では、しかし実際には、記録媒体として普通紙（記録紙）が一般に用いられている。このため、従来においては、インクが記録紙内部に浸透してしまい画像濃度の低下を招来し、特にカラー画像を得ようとした場合、ドット形成直後に次の他色インクが重ねられることから混色が生じ、更には、にじみや飛散が起きて満足すべき画像が得られていないのが実情である。

もっとも、こうした点を配慮して(1)揮発性溶媒及び染料を主成分とした速乾性インクを用いる、(2)良質のカラー画像を得るために、インクに界面活性剤等を添加してインクの表面張力を下げ記録紙へのインクの浸込みを速め混色の生じるのを阻止する、等の手段が採られている。しかし、前記(1)によったものではノズル部でも溶媒が蒸発して目詰りを起しやすく、また、前記(2)によったものでは染料も紙内部へ浸透していくため画質の劣化（画像濃度の低下、にじみ、ぼけ等）が起るといった不都合がみられる。

張力が約50dyne/cm以下のインクを供給するようにすれば、にじみやミスト飛散がなく、しかもカラー複写においても良質の画像が得られることを確めた。こうした望ましい傾向は、低pH液体（無色酸性液体）が付着されているところにインクが供給されると同時にインク中の染料の析出が生じ、その結果、染料は記録紙表面に留まり、インク中の溶媒だけが記録紙内部へ浸透していくためにもたらされと思われる。本発明方法はかかる知見に基づいてなされたものである。

以下に本発明方法をさらに詳細に説明する。

前述のとおり、本発明のインクジェット記録方法においては、まず記録媒体（記録紙）上に無色酸性液体が付着される。

この無色酸性液体は少なくともpH調整剤と水、アルコール（低級アルコール）等の透明な溶媒とを主成分としているが、必要に応じて、物性の調整や乾燥防止のために高沸点有機溶剤（水溶性有機溶剤）を混合することもできる。

【目 的】

本発明の第1の目的は、インク中の染料を記録紙表面近傍に溜めることで高濃度画像が得られるようにしたインクジェット記録方法を提供するものである。本発明の第2の目的は、ノズルの目詰りが生じることなく、かつ、単色コピーは勿論のこと良質のカラーコピーが得られるインクジェット記録方法を提供するものである。

【構 成】

本発明のインクジェット記録方法は、無色の酸性液体を付着した後、その液体の付着部分に、染料を含有する表面張力が約50dyne/cm以下のインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴としている。

ちなみに、本発明者らは、記録媒体（特にサイズ加工された一般の普通紙のごとき記録紙）へのインクの付着に先立って、無色の酸性液体（以降「無色酸性液体」又は「低pH液体」と称することがある）を記録紙に付着させ、続いて、その無色酸性液体の付着されたところに、表面

pH調整剤としては、硫酸、硝酸、酒石酸、酢酸、乳酸、コハク酸、クエン酸、スルホン酸などの無機および有機の酸性化合物の少なくとも1種を使用することができる。これらの種類及び量を選ぶことにより、インク中の染料を析出させるのに適当なpHを設定できる。

水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類；その他N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルホルムア

ミド、トリエタノールアミン等が例示でき、中でも特にグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール200などの使用が好ましい。

無色酸性液体中へのこれら水溶性有機溶剤の添加量は、使用される水溶性有機溶剤の種類により幾分異なるが、5～80重量%以下好ましくは15～60重量%くらいが適当である。

この他にも、無色酸性液体に添加しうるものとしては、通常のインクジェット記録方法に用いられるインクに従来より添加されるものが同様に使用できる。例えば、防腐剤（防腐剤を含む）、界面活性剤、キレート試薬などがある。

防腐剤としてはデヒドロ酢酸塩、ソルビン酸塩、安息香酸塩、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン、1,2-ベンズチアゾリン-3-オンなどの化合物をあげることができる。

界面活性剤としては、一部前記水溶性有機溶

剤と重複するが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、N-アシルアミノ酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類等の陰イオン系界面活性剤；ベンザルコニウム塩類などの第四級アミン類等の陽イオン系界面活性剤；パーフルオロアルキルリン酸エステル類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩類、パーフルオロアルキルベタイン類等のフッ素系界面活性剤などがあげられる。

キレート試薬としては、EDTAなどのポリアミノカルボン酸類、クエン酸などのオキシカルボン酸類などが例示できる。

次に、着色剤を含有する表面張力が約50dyne/cm以下のインクについて述べると、ここでの染料はダイレクトブルー1, 8, 71, 76, 86, 108, 200, 201, 202, 236；アシッドブルー1, 7, 9, 15, 175, 249；ダイレクトレッド1, 9, 15, 17, 28, 37, 62, 75, 81, 83, 89, 99, 220, 225, 227, 243；アシッドレッド35, 44, 52, 82, 92, 94, 115, 131, 134, 154, 186, 249, 254, 289；ダイレクトイエロー12, 27, 28, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 100, 110, 142, 144；アシッドイエロー7, 17, 23, 42, 44, 79, 99, 142；ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51, 154；アシッドブラック2, フードブラック2等があげられ、これらの染料を単独もしくは混合して使用できるが、特に直接染料において大きな効果がみられる。

インクはこれら染料を水、有機溶媒（メタノ

ール、エタノールのごときアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンのごときケトン類など）等に溶解させて調製される。これら溶媒のうち染料の溶解性、安定性を配慮すると水の使用が最も好ましい。必要に応じては、物性の調整や乾燥防止のために高沸点有機溶剤（水溶性有機溶剤）を混合することもでき、有機溶剤としては先の無色酸性液体の場合と同様のものが添加できる。

インク中に占める染料の含有量は0.2～20重量%好ましくは0.5～7重量%くらいである。

また、本発明が使用されるインクには、先の無色酸性液体に必要により添加されてよい防腐剤、防錆剤、キレート試薬などを適宜加えることが考えられてもよい。

これら成分及び溶媒（特に水）を主体としたインクは一般に紙への浸込みが遅いため、浸透剤を加えて表面張力を約50dyne/cm以下にするのが有利である。

浸透剤としては、エチレングリコールモノメ

チルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルアセテート、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤；高級アルコール硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩類等の市販の界面活性剤などがあげられる。特に、浸透作用の効果、溶解性、他成分への影響、安全性、ジェット噴射時の粒子化安定性等から、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の使用が望ましい。

インクへの浸透剤の添加量は、表面張力が低

下しすぎて印字が不能になったり、画像のにじみが生じたり、ドット径の広がりが大きくなりすぎない範囲で選択すべきであり、従って、表面張力としては30~50dyne/cmの範囲となる量で浸透剤が添加されるのが望ましい。

こうしたインクは、インクのpHが下がるにつれて染料の溶解度が下がり沈殿が生じる。染料の種類および量によって沈殿するpH値が決まり、記録紙上で無色酸性溶液と接触したインクがそのpH値以下になるように無色酸性溶液のpHを設定することにより、インク状態では安定な溶解性を示している染料を瞬時に記録紙上で析出させることが可能である。

記録媒体は特に限定されるものではなく、従来から使用されているサイズ加工のないかあるいは弱サイズの紙、一般に上質紙として市販されているサイズ加工された紙、中質紙、和紙、木綿、アセテート、ナイロン等の繊維およびそれらの繊維でつくられた織物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロ

ース等の親水性の高分子化合物を表面に塗布したポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムが記録媒体の例として挙げられる。乾燥性の点から特に本発明方法で好ましいのは、先に触れたように、サイズ加工された紙および織物に対して印字を行なう場合である。

本発明のインクジェット記録方法は、これら無色酸性液体、インク（染料を含有する表面張力が約50dyne/cm以下のインク）および記録媒体を用い、先ず、インクによる印字に先立って（望ましくは印字を行なう直前に）無色酸性液体を記録媒体に付着せしめ、特に記録媒体を加熱したり強制的な乾燥を行なうことなく、無色酸性液体を付着せしめた部分に前記のインクを付着せしめることによって、染料が瞬時に析出し表面近傍にとどまり、これが画像を形成し、インク中の溶媒は記録媒体内部に浸透する。

第1図は、本発明方法により画像形成がなされる過程を、従来法との比較において、説明するためのものである。

第1図(A)は従来法を示しており、記録紙1にインク2aが供給され(A-1図)、このインク2が記録紙1の表面から内部へと浸込んでいく(A-2図、A-3図)。このため、第1図(A)の方法によったのでは記録紙1でのインク2aの広がり避けられず、高濃度かつにじみのない画像は得られにくい。

一方、第1図(B)は本発明方法を示しており、記録紙1に無色酸性液体3が供給付着された(B-1図、B-2図及びB-3図)ところに、染料を含有する表面張力約50dyne/cm以下のインク2bが供給されると、インク2bは低表面張力であるため記録紙1への浸透性が高く速やかに記録紙1内部へ浸透していくが、前記のとおり、インク2b中の染料は瞬時に析出し画像21bを形成する。このインク2bが記録紙1に付着されてから画像21bが形成される(B-5図、B-6図)までの時間は従来のA-2図からA-3図までの時間と比べて短い。加えて、本発明方法ではインク2bの供給前に記録紙1に無色酸性液体3が付着

されているため、既述のとおり、染料だけは記録紙1内部に浸透していないので高濃度でにじみのない画像21bが得られる。

無色酸性液体を記録媒体に付着せしめる方法としては(イ)スプレー、ローラーなどにより記録媒体全面に無色酸性液体を付着する、(ロ)記録媒体を無色酸性液体に浸漬した後スクイズ、ローラなどにより余剰の無色酸性液体を搾り取る、などの手段が考えられるが、(ハ)無色酸性液体を後にインクが付着される部分にのみ選択的に又はインクが付着される部分を幾分かはみ出すようにして付着させかつその液体を均一に塗布しうるインクジェット方式により行なわれるのが最も好ましい。但し(ハ)の方式においては無色酸性液体及びインクの供給には一般のインクジェット方式が行なえるが、記録紙に無色酸性液体が付着した直後にそのところにインクを付着させるとインクの飛散が生じやすいので、無色酸性液体の付着後0.1秒以上(好ましくは0.5~1.0秒)してからインクを付着させるよう

なシステムの採用されるのが望ましい。

インクジェット方式によって無色酸性液体、インクを記録媒体に付着せしめる手段の代表例としては、荷電制御型の連続噴射方式；カイザー式、グールド式、バブルジェット式、ステンメ式などのオンデマンド方式などがある。

第2図は荷電制御型インクジェット装置の概略を説明するためのものである。ここでは、無色酸性液体用とインク用との二つのヘッドをもつ装置に改良されており、走査方向(横方向矢印で示した)側のヘッド41から無色酸性液体を吐出し、これが記録紙1に付着した位置にインク用ヘッド51から吐出されたインクが付着できるようになっている。走査方向へのキャリッジの移動速度と二つのヘッド41、42の間距離とを調整することで、記録紙1への無色酸性液体(3)の付着後、インク(2b)が付着するまでの時間を所望の範囲で変えることができる。この時間をさらに長くするためには、記録紙をドラムに巻きつけそのドラムを走査させ、二つのヘッドを

副走査させるようにすればよい。

第2図において、42は無色酸性液体用偏向量制御部、43は無色酸性液体用タンク、44は無色酸性液体用供給量制御部、52はインク用偏向量制御部、53はインク用タンク、54はインク用供給量制御部を表わしており、上向き矢印は副走査方向を示している。

また、第3図に示したように、上段及び下段の各ユニット4、5からそれぞれ無色酸性液体(3)、インク(2b)を吐出させて走査せしめるようにすれば、双方向走査による印字が可能となる。

これらは、荷電制御方式の例であるが、オンデマンド等の他方式でも同様に本発明の方法は応用できる。

次に実施例及び比較例を示す。

ここでは、下記処方によって6種のインク及び5種の無色酸性液体を調製した。また、%は重量基準である。

実施例 1

(インク組成)

ダイレクトレッド 227	3.0%
グリセリン	20.0%
エチレングリコール	10.0%
ポリオキシエチレン アルキルエーテル	1.0%
精製水	66.0%

(表面張力35.0dyne/cm)

(無色酸性液体組成: pH=2.5)

クエン酸	2.0%
グリセリン	30.0%
精製水	68.0%

これらインク及び無色酸性液体を第2図に示した装置(ユニット)に充填し印字を行なった。結果をまとめて表-1に示す。

実施例 2

(インク組成)

ダイレクトブラック 19	3.0%
グリセリン	20.0%
ジエチレングリコール モノフェニルエーテル	5.0%

デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
精製水	71.9%

(表面張力41.5dyne/cm)

(無色酸性液体組成:pH=4.0)

フタル酸水素カリウム	1.2%
ポリエチレングリコール 200	20.0%
精製水	78.8%

これらを用いて実施例 1 と同様にして印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

実施例 3

(インク組成)

ダイレクトブルー 1	2.5%
ジエチレングリコール	35.0%
フッ素化アルキルエステル	0.1%
2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム	0.2%
精製水	62.2%

(表面張力37.1dyne/cm)

(無色酸性液体組成:pH=2.0)

酒石酸	1.5%
エチレングリコール	25.0%

ダイレクトブラック 154	2.5%
グリセリン	10.0%
N-メチル-2-ピロリドン	20.0%
精製水	67.5%

(表面張力42.3dyne/cm)

(無色酸性液体組成:pH=3.5)

酢酸	1.2%
ジエチレングリコール	20.0%
精製水	78.8%

これらを用いて実施例 1 と同様にして印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

比較例 1, 2 及び 3

無色酸性液体を用いなかった以外は実施例 1, 2 及び 3 とまったく同様にして印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

比較例 4

(インク組成)

ダイレクトイエロー 12	2.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	20.0%

精製水	73.5%
-----	-------

これらを用いて実施例 1 と同様にして印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

実施例 4

(インク組成)

ダイレクトイエロー 12	2.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	20.0%
エチレングリコール モノブチルエーテル	5.0%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
精製水	62.9%

(表面張力38.2dyne/cm)

(無色酸性液体組成:pH=2.7)

乳酸	1.5%
エチレングリコール	35.0%
精製水	63.5%

これらを用いて実施例 1 と同様にして印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

実施例 5

(インク組成)

デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
精製水	67.9%

(表面張力54.5dyne/cm)

このインクを用い、無色酸性液体の付着を省略して第 2 図に示した装置で印字を行なった。結果をまとめて表-1 に示す。

表 - 1

	乾燥時間 (sec)	画像鮮明度	画像にじみ
実施例 1	1 以下	○	○
実施例 2	1 以下	○	○
実施例 3	2	○	○
実施例 4	1 以下	○	○
実施例 5	2	○	○
比較例 1	1 以下	×	×
比較例 2	1 以下	×	×
比較例 3	2	△	×
比較例 4	15	○	○

注 1) 乾燥時間: 印字後、画像部を伊紙でこすり、伊紙へインクの転写がなくなるまでの時間を測定し、これを乾燥性の目安とした。

注 2) 画像鮮明性: 画像の鮮明性を目視で判断した。○は良好、△は濃度むらが多少あり、×は濃度むらが大きい、をそれぞれ意味している。

注3) 画像にじみ: にじみによる画像の程度を目視で判断した。○はにじみがなく良好、△はにじみが多く普通、×は不良、をそれぞれ意味している。

(以下余白)

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
乾燥時間 (sec)	1以下	1以下	2	1以下	2	1以下	1以下	2	15
画像鮮明度	○	○	○	○	○	○	×	△	○
画像にじみ	○	○	○	○	○	×	×	×	○

注1) 乾燥時間: 印字後、画像部を評価すべし、評価ヘインクの転写がなくなるまでの時間を測定し、これを乾燥性の目安とした。

注2) 画像鮮明性: 画像の鮮明性を目視で判断した。○は良好、△は濃度むらがあり、×は濃度むらがひどい、をそれぞれ意味している。

注3) 画像にじみ: にじみによる画像の程度を目視で判断した。○はにじみがなく良好、△はにじみが多く普通、×はにじみが多く不良、をそれぞれ意味している。

[効 果]

本発明のインクジェット記録方法によれば

- (i) 普通紙(サイズ紙)にも速乾性の良質の画像が得られる、
- (ii) ノズルの目詰りが起らず、長時間の印字が行なえる、
- (iii) 染料が紙の内部まで浸透せずに紙の表面近傍にとどまるため、画像の鮮明性、濃度が向上し、また紙の表面方向にも増媒が浸透するのでも染料が拡がらないためシャープネスがよく、解像度の高い画像が得られる、

等の効果をもたらされる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法により画像形成がなされる過程を従来法との比較において説明するための図である。第2図及び第3図はインクジェット装置の概略を説明するための図である。

- 1…記録紙 2a, 2b…インク
- 3…無色酸性液体

4…無色酸性液体用ユニット

5…インク用ユニット 21b…画像

41…無色酸性液体用ヘッド

42…無色酸性液体用偏向量制御部

43…無色酸性液体用タンク

44…無色酸性液体用供給量制御部

51…インク用ヘッド

52…インク用偏向量制御部

53…インク用タンク

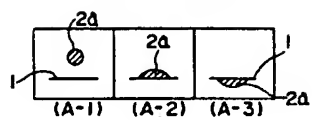
54…インク用供給量制御部

特許出願人 株式会社リコー

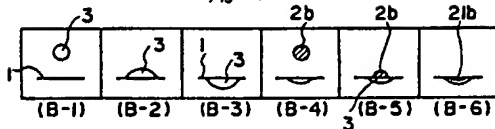
代理人 弁理士 佐田 守 雄 外1名



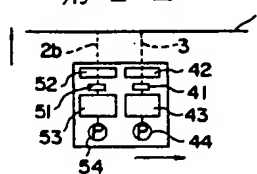
第 1 図 (A)



第 1 図 (B)



第 2 図



第 3 図

